

3-W1944-02

CURED EPOXY RESIN PRODUCT AND CURING METHOD FOR OBTAINING SAME

Patent number: JP11193344
Publication date: 1999-07-21
Inventor: HOSOKAWA TOSHITSUGU; MATSUSHITA TOMOKO;
HATA MASAHIRO
Applicant: NITTO DENKO CORP
Classification:
- international: *B01J13/16; C08G18/32; C08G59/40; C08L75/02;
C08L79/00; B01J13/06; C08G18/00; C08G59/00;
C08L75/00; C08L79/00; (IPC1-7): C08L79/00;
B01J13/16; C08G59/40; C08L75/02*
- european:
Application number: JP19980291232 19981014
Priority number(s): JP19980291232 19981014

Report a data error here

Abstract of JP11193344

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cured product by heating a composition which contains a microencapsulated curing or cure-accelerating agent prepared by surrounding the agent with a wall film based on a polymer having specified structural units and an epoxy resin and has improved storage stability and durability. **SOLUTION:** An oil phase obtained by dissolving a normally liquid curing or cure-accelerating agent in a polyisocyanate is dispersed in a water phase to obtain an O/W emulsion containing oil drops having a particle diameter of 0.05-500 μ m. A polyamine having at least two amino groups in the molecule is added to and dissolved in the water phase of this emulsion to effect interfacial polymerization to obtain a microencapsulated curing or cure-accelerating agent composed of the agent surrounded with a wall film based on a polymer having structural units of the formula (wherein R1 and R2 are each H or a monovalent organic group). A composition prepared by adding 1-80 pts.wt. microencapsulated curing or cure-accelerating agent to 100 pts.wt. epoxy resin is heated to 80-150 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-193344

(43)公開日 平成11年(1999)7月21日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	FI	
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	
B 0 1 J 13/16		C 0 8 G 59/40	
C 0 8 G 59/40		C 0 8 L 75/02	
C 0 8 L 75/02		B 0 1 J 13/02	D
審査請求 有 請求項の数5 OL (全 12 頁)			

(21)出願番号 特願平10-291232
(62)分割の表示 特願平7-147495の分割
(22)出願日 平成7年(1995)6月14日

(71)出願人 000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(72)発明者 細川 敏嗣
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 松下 知子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 畑 昌宏
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化物およびこれを得るための硬化方法

(57)【要約】

【課題】 一液型のエポキシ樹脂組成物に使用できる貯蔵安定性や機械的強度に優れたマイクロカプセル型硬化剤もしくは硬化促進剤をエポキシ樹脂に配合してなるエポキシ樹脂組成物からなる硬化物、およびその硬化方法を提供する。

【解決手段】 ポリウレア系重合体を主成分とする壁膜内に硬化剤もしくは硬化促進剤を内包してなるマイクロカプセル型硬化剤または硬化促進剤と、エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物を、加熱することによって硬化物を得ることができる。硬化方法としては、所定温度以上に加熱して内包する硬化剤または硬化促進剤を壁膜外に放出し、エポキシ樹脂の硬化反応を生じせしめると共に、マイクロカプセルの壁膜を硬化物中に溶解させることを特徴とする。



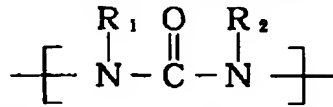
105℃



170℃

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔化1〕にて示される構造単位を有する重合体を主成分とする壁膜内に硬化剤または硬化促進剤を内包してなるマイクロカプセル型硬化剤ま



(但し、 R_1 および R_2 は水素原子または1価の有機基の何れかを示す。)

【請求項2】 硬化剤または硬化促進剤が、エポキシ樹脂用硬化剤またはエポキシ樹脂用硬化促進剤である請求項1記載のエポキシ樹脂硬化物。

【請求項3】 マイクロカプセル型硬化促進剤と共に、エポキシ樹脂用硬化剤を含む請求項1記載のエポキシ樹脂硬化物。

【請求項4】 一般式〔化1〕にて示される構造単位を有する重合体を主成分とする壁膜内に硬化剤または硬化促進剤を内包してなるマイクロカプセル型硬化剤または硬化促進剤と、エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物を、所定温度以上に加熱して内包する硬化剤または硬化促進剤を壁膜外に放出し、エポキシ樹脂の硬化反応を生じせしめると共に、マイクロカプセルの壁膜を硬化物中に溶解させることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物を得るための硬化方法。

【請求項5】 所定温度が80℃である請求項4記載の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は貯蔵安定性および機械的強度に優れ、熱賦活時の内包物の放出性に優れるマイクロカプセル型硬化剤または硬化促進剤、およびそれを含むエポキシ樹脂組成物、並びに硬化方法およびエポキシ樹脂硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は接着剤や塗料、コーティング剤、封止材、積層体などの多岐にわたる用途に用いられている。また、これらのエポキシ樹脂には通常、各種硬化剤や硬化促進剤が含有されている。

【0003】汎用されているエポキシ樹脂組成物には、アミンやルイス酸、酸無水物のような硬化剤や硬化促進剤を使用する直前にエポキシ樹脂と混合する、所謂二液型の組成物がある。このような二液型のものではエポキシ樹脂と硬化剤とを別々に保存しておき必要に応じて両者を混合して用いるが、混合したのちの可使時間が比較的短いので多量に混合しておくことができず、従って、多量に使用する場合は少量ずつ何度も配合する必要がある、作業能率が極めて悪いものである。

【0004】一方、このような問題点を解決するものとして、エポキシ樹脂に予め配合しておいても硬化反応が

たはマイクロカプセル型硬化促進剤と、エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物を、加熱することによって得られるエポキシ樹脂硬化物。

【化1】

生じず、光照射や加熱によって硬化反応が起こるような潜在性硬化剤を用いた一液型のものが種々提案されている。しかしながら、これら潜在性硬化剤を用いてもエポキシ樹脂に配合した場合の貯蔵安定性に優れるものは、硬化反応を比較的高温条件で行う必要があり、また、低温条件で硬化するものは貯蔵安定性が悪いという問題を有し、貯蔵安定性と硬化性との両性能のバランスが良好なものは未だ開発されていないのが実情である。

【0005】近年、エポキシ樹脂組成物の構成成分のうちの一成分をマイクロカプセル化して一液保存を行う方法が提案されている。具体的には、特公昭54-31468号公報や特開平1-242616号公報、特開平2-292325号公報、特開平3-182520号公報、特開平5-123565号公報、特開平6-73163号公報、特開平6-128545号公報などに硬化剤や硬化促進剤を内包するマイクロカプセルをエポキシ樹脂に配合する技術が開示されている。これらの公報に開示にマイクロカプセルの壁膜材料としては、エポキシ樹脂硬化物、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルエステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルトルエン、アクリルゴムなどの各種重合体や、塩化ビニリデンやアクリロニトリル、メタクリル酸などのエチレン系単量体を主成分単量体として得られる重合体などが挙げられる。

【0006】

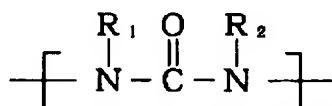
【発明が解決しようとする課題】上記のようなマイクロカプセルを用いた一液タイプのエポキシ樹脂組成物は、貯蔵時の保存安定性や加熱使用時の硬化性、硬化物の優れた物性をバランス良く満足する必要がある、これらの特性はマイクロカプセルの壁膜を構成する材料に大きく左右される。例えば、上記エポキシ樹脂硬化物のような架橋樹脂を壁膜に採用した場合、貯蔵時の保存安定性は改良されるが、加熱使用時に内包する硬化剤等が壁膜外に拡散放出されにくく、その結果、硬化性に劣る可能性がある。

【0007】また、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルエステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルトルエン、アクリルゴムなどの各種重合体や、塩化ビニリデンやアクリロニトリル、メタクリル酸などのエチレン系単量体を主成分単量体として得られる重合体の

ような可塑性重合体を壁膜に採用した場合、加熱時の硬化性は良好となるが、貯蔵時の保存安定性に問題が残る。この点を改良するために、多官能性単量体を壁膜材料の調製時に共重合して壁膜に微架橋を施して保存安定性を改善すると、加熱使用時の硬化性が低下し、バランスの良いものを得ることが難しかった。

【0008】さらに、上記従来のマイクロカプセルを用いた一液タイプのエポキシ樹脂組成物は、加熱してエポキシ樹脂を硬化させたのち、壁膜を構成する材料が硬化物中に分散して異物（不純物）として含有するので、得られた硬化物の耐熱性や耐水性などの各種物性に悪影響を与える可能性がある。従って、常温で一液保存性や加熱使用時の硬化性、硬化物の優れた物性の各特性をバランス良く満足するものは未だ得られていないのが実情である。

【0009】



（但し、 R_1 および R_2 は水素原子または1価の有機基の

何れかを示す。）

【0011】特に好ましい態様は、上記硬化剤および硬化促進剤がエポキシ樹脂用の硬化剤および硬化促進剤である。

【0012】また、本発明は上記エポキシ樹脂組成物を所定温度以上に加熱して、内包する硬化剤または硬化促進剤を壁膜外に放出することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の硬化反応を生じせしめると共に、マイクロカプセルの壁膜を硬化物中に溶解させることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物を得るための硬化方法を提供するものである。

【0013】本発明に用いるマイクロカプセル型硬化剤や硬化促進剤における壁膜は、上記〔化2〕にて示される構造単位を有する重合体を主成分とするものであり、通常、ポリウレア系と呼ばれる重合体である。このような構造単位を有する重合体は、実用的には多価イソシアネート類と多価アミン類との重付加反応によって得るか、もしくは多価イソシアネート類と水との反応によって得ることができる。多価イソシアネート類としては、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよく、具体的にはm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは上記従来のエポキシ樹脂組成物が有する課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造単位を有する重合体を壁膜材料の主成分とすることによって、従来品に比べて比較的バランスのとれた一液タイプのエポキシ樹脂組成物が得られ、この組成物から得られる硬化物が優れた特性を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は下記一般式〔化2〕にて示される構造単位を有する重合体を主成分とする壁膜内に硬化剤または硬化促進剤を内包してなるマイクロカプセル型硬化剤または硬化促進剤と、エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物を、加熱することによって得られるエポキシ樹脂硬化物を提供するものである。

〔化2〕

トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネートなどのジイソシアネート類、p-フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン-1,4-ジイソチオシアネート、エチレンジイソチオシアネートなどのトリイソシアネート類、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-тетрайソシアネートなどのтетрайソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとプレヅカテコールとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリフェニルジメチレントリイソシアネート、テトラフェニルトリメチレントトライソシアネート、ペンタフェニルтетрайメチレンпентайソシアネート、リジンイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族多価イソシアネートの三量体のようなイソシアネートプレポリマーなどが挙げられ、これらは一種もしくは二種以上併用して用いることができる。

【0014】上記多価イソシアネート類の中でもマイクロカプセルを調製する際の造膜性や機械的強度の点から、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロ

ールプロパンの付加物、トリフェニルジメチレントリイソシアネートなどのポリメチレンポリフェニルイソシアネート類に代表されるイソシアネートプレポリマーを用いることが好ましい。

【0015】一方、上記多価イソシアネート類と反応させる多価アミン類としては、分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物であればよく、具体的にはジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*o*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、メンタンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、イソフォロンジアミン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、スピロアセタル系ジアミンなどが挙げられ、これらは一種もしくは二種以上併用して用いることができる。

【0016】また、前記多価イソシアネート類と水との反応では、まず、多価イソシアネート類の加水分解によってアミンが形成され、このアミンが未反応のイソシアネート基と反応(所謂、自己重付加反応)することによって、前記構造単位を有するポリウレア系の重合体が形成されるのである。

【0017】また、本発明において上記壁膜からなるマイクロカプセル内に内包させる硬化剤または硬化促進剤としては、重合体の硬化反応を行うものや、硬化反応を促進する作用を有するものであれば特に制限はなく、例えば接着剤や塗料、コーティング剤、封止材などの用途に用いるものが使用できる。本発明のマイクロカプセル型硬化剤や硬化促進剤は一液タイプのエポキシ樹脂組成物において、好適にその効果を発揮することができる。この場合、マイクロカプセルを調製する際の作業性や得られるマイクロカプセルの特性の点からは、常温で液状の硬化剤や硬化促進剤が好ましい。なお、本発明において常温で液状とは、硬化剤や硬化促進剤自体の性状が常温で液状である場合のほか、常温で固体であっても任意の有機溶剤などに溶解もしくは分散させて液状にしたものも含むものである。

【0018】このような硬化剤としては、例えばメチルハイミック酸無水物、フタル酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などの酸無水物類、ビスフェノールA、フェノール樹脂などのフェノール類、トリブチルアミンなどの脂肪族三級アミン類、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノ)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジアミノメチル)フェノールなどの芳香族三級アミン類や脂環族三級アミン類、またはこれらの変性アミン類、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、これらのイミダゾール類と酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸などとのイミダゾールカルボン酸塩、三フッ化ホウ素、五フッ化リンなどのルイス酸などを用いることができる。これらのうち加熱時の硬化反応性の点からは、三級アミン類やイミダゾール類などの触媒型硬化剤を用いることが好ましい。また、本発明においてはこれらの硬化剤を少量配合しても十分に硬化反応が起きるように、通常使用される公知の硬化促進剤を任意量配合することもできる。

【0019】一方、本発明において用いることができる硬化促進剤としては、具体的にはエチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジンなどのアルキル置換グアニジン類、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、3-フェニル-1, 1-ジメチル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素などの3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素類、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリンなどのイミダゾリン類、2-アミノピリジンなどのモノアミノピリジン類、N, N-ジメチル-N-(2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロピル)アミン-N'-ラクトイミドなどのアミンイミド系類、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、フェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン/トリシフェニルボラン錯体、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのリン系化合物、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデセン、7, 1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタンなどのDBU系化合物などを用いることができる。なお、前記硬化剤として例示した化合物も硬化促進剤として用いることができる。

【0020】また、上記マイクロカプセルの壁膜内に内包することができる有機溶剤としては、常温で液状であれば特に限定されないが、少なくとも壁膜を溶解しないものを選定する必要がある。具体的には酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、塩化メチレン、キシレン、トルエン、テトラヒドロフランなどの有機溶剤の他、フェニルキシリルエタン、ジアルキルナフタレンなどのオイル類を用いることができる。

【0021】上記本発明に用いるマイクロカプセル型硬化剤や硬化促進剤は、従来から公知の方法にて調製することができるが、特に、界面重合法を用いて壁膜を形成

しマイクロカプセル化すると、壁膜の均質化や壁膜厚の調整の点から好ましい。具体的には、上述した常温で液状の硬化剤もしくは硬化促進剤を芯物質として、これに多価イソシアネート類を溶解させる。このようにして得られた溶液は油状であるので、これを水相中に油相として油滴状に分散させてO/W型(油相/水相型)のエマルジョンを作製する。この時、各油滴の粒径は0.05~500 μ m、好ましくは0.05~50 μ m程度とすることが、重合中のエマルジョンの安定性の点から好ましい。固体状の硬化剤や硬化促進剤を前記有機溶剤に溶解して芯物質とする場合には、S/O/W型(固相/油相/水相)タイプのエマルジョンとなる。また、上記エマルジョンタイプでは硬化剤や硬化促進剤が親油性の場合であるが、親水性の場合には上記エマルジョンタイプとなりがたいが、この場合には溶解度の調整を行ってO/O型やS/O/O型のエマルジョンタイプとして界面重合を行えばよい。

【0022】次いで、このエマルジョンの水相に多価アミンを添加、溶解することによって、油相中の多価イソシアネートとの間で界面重合させて重付加反応を行い、前記〔化2〕にて示される構造単位を有するポリウレア系の重合体からなるマイクロカプセルの壁膜を形成する。他の方法としては、上記エマルジョンを加温することによって、油相中の多価イソシアネートが水相との界面で水と反応してアミンを生成し、引続き自己重付加反応を起こして前記〔化2〕にて示される構造単位を有するポリウレア系の重合体からなるマイクロカプセルの壁膜を形成する。なお、本発明においては、これらの2つの反応は同時に進行させて壁膜を形成してもよいものである。

【0023】上記のような壁膜形成工程では、芯物質が液状の場合には水相から油相への多価アミンおよび水の自由拡散や、油相から水相への多価イソシアネートの自由拡散がスムーズに起こるので、緻密で隔離性に優れた壁膜が形成されるが、芯物質が固体状のものをそのまま用いると、自由拡散がスムーズに行われないので、緻密な壁膜が得られがたく、また、膜厚の均一性に欠けるようになる。

【0024】このようにして得られたマイクロカプセルは、ポリウレア系の重合体からなる壁膜内に芯物質としての硬化剤や硬化促進剤を内包してなるものであり、従来から公知の手段、例えば遠心分離後に乾燥したり、噴霧乾燥したりする手段によって単離することができる。この際、必要に応じてマイクロカプセル中の有機溶剤を減圧乾燥などの手段を併用して除去することもできる。

【0025】以上のようにして得られるマイクロカプセル型硬化剤や硬化促進剤は、壁膜内に内包する硬化剤や硬化促進剤の量が、全重量の10~95重量%、好ましくは30~80重量%の範囲とする。内包量は10重量%に満たない場合には、硬化反応の時間が長くなりすぎ

て反応性に乏しくなり、内包量が95重量%を超える場合には、壁膜の厚みが薄すぎて芯物質の隔離性や機械的強度に乏しくなる恐れがある。

【0026】また、上記マイクロカプセル型硬化剤や硬化促進剤の粒径は、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂などへの均一な分散性の点から、通常、0.05~500 μ m、好ましくは0.1~30 μ m程度とする。

【0027】本発明の硬化剤を得るための第1のエポキシ樹脂組成物は、上記マイクロカプセル型硬化剤を硬化性の点からエポキシ樹脂100重量部に対して1~80重量部、好ましくは5~50重量部の割合で配合する。また、第2のエポキシ樹脂組成物は、上記マイクロカプセル型硬化促進剤を別途添加する加熱硬化型硬化剤100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の割合で配合する。

【0028】このようなエポキシ樹脂組成物を得るために用いるエポキシ樹脂は、液状であっても固形状であってもよく、通常、エポキシ当量が100~3500程度のもので、1分子中に平均2個以上のエポキシ基を有するものを好ましく用いることができる。具体的にはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、ヒダントインエポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトレン型エポキシ樹脂、トリグリシジルエーテルトリフェニルメタンなどのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル型エポキシ樹脂、テトラグリシジリアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミン型エポキシ樹脂、4,4'-ビス(グリシジルオキシ)-3,3'-ジアリルビフェニルなどのビフェニル型エポキシ樹脂、ホルマリン以外のアルデヒドを用いて縮合反応によって得られるフェノール樹脂をベースとするエポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独もしくは二種以上併用して用いることができる。これらのうちマイクロカプセルを形成する壁材の加熱時における速やかな破壊の点から、ビスフェノールA型やクレゾールノボラック型、ビフェニル型のエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

【0029】また、前記マイクロカプセル型硬化促進剤と共にエポキシ樹脂に配合する加熱硬化型硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として加熱硬化に用いる硬化剤を使用することができ、具体的にはジシアンジアミド系、イミダゾール系、フェノール系、酸無水物系、酸ヒドラジド系、フッ素化ホウ素化合物系、アミンイミド系、アミン系などのエポキシ樹脂の硬化剤が挙げられ、これらは単独で、もしくは2種類以上を併用して用いることができる。これらの加熱硬化型硬化剤は前記

エポキシ樹脂100重量部に対して1~200重量部、好ましくは5~100重量部の範囲で添加、混合して用いる。

【0030】さらに、必要に応じてエポキシ樹脂組成物に含有させることができる充填剤としては、シリカ、クレー、石膏、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、石英粉、ガラス繊維、カオリン、マイカ、アルミナ、水和アルミナ、水酸化アルミニウム、タルク、ドロマイト、ジルコン、チタン化合物、モリブデン化合物、アンチモン化合物などが挙げられ、シランカップリング剤や顔料、老化防止剤、その他任意の添加剤成分も目的や用途に応じて適宜配合することができる。これらの充填剤はエポキシ樹脂組成物中、90重量%以下、好ましくは0.1~85重量%の範囲で含有させることができる。また、銅や亜鉛、ニッケル、カドミウム、ステンレス、アルミニウム、銀などの金属粉末を配合して、本発明の組成物に導電性を付与することもできる。導電性を付与する場合には上記金属粉末をエポキシ樹脂組成物中に25重量%以上配合することが好ましい。

【0031】上記各成分を含むエポキシ樹脂組成物は、ロール、ミキサー、ヘンシェルミキサー、ボールミル、ニーダー、ディスパーなどを用いて、常温下で均一に分散、混合して得ることができる。

【0032】上記エポキシ樹脂組成物は所定温度以上に加熱して、マイクロカプセル中の硬化剤や硬化促進剤を壁膜外へ放出させて、エポキシ樹脂を硬化させて、目的とする硬化物を得る。本発明の硬化方法におけるこのような加熱放出現象は、特開平1-242616号公報に開示されているようなマイクロカプセルの壁膜を通じての拡散透過支配のものではなく、物理的な変化によるものである。つまり、マイクロカプセルの形状変化や壁膜成分のエポキシ樹脂への溶解によって、内包する硬化剤や硬化促進剤が放出されるのである。この場合の壁膜の溶解は完全溶解と部分的溶解の両方の場合がある。

【0033】本発明の硬化方法では驚くべきことに、壁膜成分が比較的強固な架橋構造体であっても、上記マイクロカプセルの加熱溶解（破壊）現象は80~150℃のような非常に低温で且つ瞬時に起こり、壁膜の厚みが厚くなっても硬化性（マイクロカプセル内からの芯物質の放出性）が低下しない。このような溶解現象は本発明のマイクロカプセル型硬化剤や硬化促進剤を、組成物内に配合せずに単体で90~200℃程度の温度に加熱しても起こらず、また、オイルなどの液状媒体中で加熱しても起こらないのである。つまり、本発明のマイクロカプセル型硬化剤や硬化促進剤の壁膜を構成する特定構造の重合体は、エポキシ樹脂組成物と配合することによって上記硬化反応が起こるのである。

【0034】このような本発明の硬化方法における作用機構は明らかではないが、本発明に用いるマイクロカプセルにおける特定構造を有する壁膜の構造単位はエポキ

シ樹脂が共存すると、比較的低温下で解離反応を起こすためであると推定される。また、この解離反応を起こす温度は壁膜を構成する重合体の構造（組成）や、共存させるエポキシ樹脂の種類によって制御することができる。壁膜を構成する重合体の構造は、界面重合によって壁膜を形成する際に用いる多価イソシアネートや多価アミンの種類を変えたり、2種類以上の多価イソシアネートを用いることによって変えることができる。なお、ここでいうマイクロカプセルにおける壁膜の破壊温度は、DSC測定によって得られる発熱ピークの立ち上がり温度によって測定するものである。

【0035】

【発明の効果】以上のように本発明では特定構造を有するポリウレタ系の重合体からなる壁膜内に硬化剤や硬化促進剤を内包したマイクロカプセル型の硬化剤や硬化促進剤を用いているので、貯蔵時の保存安定性が良好であるだけでなく、エポキシ樹脂と共に配合しエポキシ樹脂組成物とした場合に、貯蔵時の保存安定性が良好となり、しかも所定温度以上に加熱した際の硬化反応性が良好であり、内包する硬化剤等が放出する際の壁膜成分はエポキシ樹脂と共有結合を起こしたりして溶解するので、得られた硬化物には壁膜成分が異物（不純物）として含有することがなく、耐熱性や耐水性などの物性に悪影響を与えることがない。

【0036】従って、本発明のエポキシ樹脂硬化物は、接着剤や接着シート、成形材料、注型材料、積層板、液状塗料、粉体塗料、粘接着材など多種の用途に適したものである。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、以下、文中で部および%とあるのは重量部および重量%を意味する。

【0038】実施例1

キシリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物10部を、硬化剤としての1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール10部とジソプロピルナフタレン30部との混合液中に均一に溶解させて、油相を調製した。

【0039】蒸留水95部とポリビニルアルコール5部からなる水相を別途調製し、この中に上記調製した油相を添加して、ホモミキサーにて乳化しエマルジョン状態にし、これを還流管、攪拌機、滴下漏斗を備えた重合反応器に仕込んだ。

【0040】一方、トリエチレントトラミン3部を含む水溶液13部を調製し、これを上記重合反応器に備えた滴下漏斗内に入れ、反応器中のエマルジョンに滴下して70℃で3時間界面重合を行い、マイクロカプセル型硬化剤を作製した。

【0041】このようにして得られたマイクロカプセル型硬化剤は遠心分離にて分別、水洗の操作を繰り返した

のち、乾燥することによって自由流動性を有する粉末状粒子として単離した。この粒子の平均粒径は $5\mu\text{m}$ であった。なお、得られたマイクロカプセル型硬化剤の粒子構造の走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。

【0042】上記のようにして得たマイクロカプセル型硬化剤12部を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量約190、重量平均分子量380、 25°C での粘度125ポイズ）100部に添加し、混合釜にて常温で1時間混練し、さらに3本ロールミルを通してエポキシ樹脂組成物を得た。

【0043】比較例1

実施例1にて得たマイクロカプセル型硬化剤の代わりに、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールを4部を配合した以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。

【0044】比較例2

ポリスチレン樹脂（電気化学社製、商品名デンカスチロール）20部と、硬化剤としての1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール10部を、塩化メチレン180部中に均一に溶解させて、油相を調製した。

【0045】蒸留水950部とポリビニルアルコール50部からなる水相を別途調製し、この中に上記調製した油相を添加して、ホモキサーにて乳化しエマルジョン状態にし、これをロータリーエバポレータ中に移して、有機溶剤である塩化メチレンを留去し、マイクロカプセル型硬化剤を作製した。

【0046】このようにして得られたマイクロカプセル型硬化剤は遠心分離にて分別、水洗の操作を繰り返したのち、乾燥することによって自由流動性を有する粉末状粒子として単離した。この粒子の平均粒径は $9\mu\text{m}$ であった。

【0047】上記のようにして得たマイクロカプセル型硬化剤を用いて、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。

【0048】比較例3

アクリロニトリル35部、メタクリル酸メチルエステル13部、ジビニルベンゼン2部からなる単量体混合物に、ラウロイルパーオキサイド0.2部、硬化剤としての1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール25部を均一に溶解させて、油相を調製した。

【0049】蒸留水475部とポリビニルアルコール25部からなる水相を別途調製し、この中に上記調製した油相を添加して、ホモキサーにて乳化しエマルジョン状態にし、これを還流管、攪拌機、滴下漏斗を備えた重合反応器に仕込んだ。

【0050】次いで、反応器内を窒素置換したのち、 70°C で3時間、in situ 重合を行ってマイクロカプセル型硬化剤を作製した。

【0051】このようにして得られたマイクロカプセル型硬化剤は遠心分離にて分別、水洗の操作を繰り返した

のち、乾燥することによって自由流動性を有する粉末状粒子として単離した。この粒子の平均粒径は $8\mu\text{m}$ であった。

【0052】上記のようにして得たマイクロカプセル型硬化剤を用いて、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。

【0053】実施例2

実施例1にて用いた1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールの代わりに、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールを用いた以外は、実施例1と同様にしてマイクロカプセル型硬化剤を作製した。このマイクロカプセル型硬化剤の平均粒径は $5\mu\text{m}$ であった。

【0054】得られたマイクロカプセル型硬化剤を用い、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。

【0055】比較例4

実施例2にて得たマイクロカプセル型硬化剤の代わりに、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールを4部を配合した以外は、実施例2と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。

【0056】実施例3

トリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物6.7部を、硬化促進剤としてのトリフェニルホスフィン7.5部とジイソプロピルナフタレン12.5部との混合液中に均一に溶解させて、油相を調製した。

【0057】蒸留水95部とポリビニルアルコール5部からなる水相を別途調製し、この中に上記調製した油相を添加して、ホモキサーにて乳化しエマルジョン状態にし、これを還流管、攪拌機、滴下漏斗を備えた重合反応器に仕込んだ。

【0058】一方、トリエチレンテトラミン4.7部を含む水溶液14.7部を調製し、これを上記重合反応器に備えた滴下漏斗内に入れ、反応器中のエマルジョンに滴下して 70°C で3時間界面重合を行い、マイクロカプセル型硬化促進剤を作製した。

【0059】このようにして得られたマイクロカプセル型硬化促進剤は遠心分離にて分別、水洗の操作を繰り返したのち、乾燥することによって自由流動性を有する粉末状粒子として単離した。この粒子の平均粒径は $3\mu\text{m}$ であった。なお、得られたマイクロカプセル型硬化促進剤の粒子構造の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。

【0060】上記のようにして得たマイクロカプセル型硬化促進剤4.6部を、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量約190、軟化点 65°C ）100部と、フェノールノボラック樹脂（水酸基当量105、軟化点 98°C ）53部と共に混合し、さらに熱ロールミルを通して熔融混練してエポキシ樹脂組成物を得た。

【0061】比較例5

実施例3にて得たマイクロカプセル型硬化促進剤の代わ

りに、トリフェニルホスフィン1.5部を配合した以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。

【0062】実施例4

マイクロカプセルの壁膜材料としてのトリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物の代わりに、キシリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物を用いた以外は、実施例3と同様にしてマイクロカプセル型硬化促進剤およびエポキシ樹脂組成物を調製した。

【0063】実施例5

マイクロカプセルの壁膜材料としてのトリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物の代わりに、キシリレンジイソシアネートの水添化合物3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物を用いた以外は、実施例3と同様にしてマイクロカプセル型硬化促進剤およびエポキシ樹脂組成物を調製した。

【0064】実施例6

マイクロカプセルの壁膜材料としてのトリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物の代わりに、トリメチレンテトラフェニルイソシアネート5部を用いた以外は、実施例3と同様にしてマイクロカプセル型硬化促進剤およびエポキシ樹脂組成物を調製した。

【0065】実施例7

マイクロカプセルの壁膜材料としてのトリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物の代わりに、トリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物3.35部と、キシリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物3.35部との混合物を用いた以外は、実施例3と同様にしてマイクロカプセル型硬化促進剤およびエポキシ樹脂組成物を調製した。

【0066】実施例8

マイクロカプセルの壁膜材料としてのトリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物の代わりに、トリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物4.69部と、キシリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物2.01部との混合物を用いた以外は、実施例3と同様にしてマイクロカプセル型硬化促進剤およびエポキシ樹脂組成物を調製した。

【0067】比較例6

トリフェニルホスフィン20部とジイソプロピルナフタレン40部を均一に溶解させて、油相を調製した。

【0068】蒸留水194部とイソブチレン/無水マレイン酸共重合体6部からなる水溶液を調製し、これにクエン酸水溶液を加えてpHを3.6とした水相を別途調製し、この中に上記調製した油相を添加して、ホモキサーにて乳化しエマルジョン状態にし、これを還流管、攪拌機、滴下漏斗を備えた重合反応器に仕込んだ。

【0069】次いで、反応器内にメラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物15部を加え、70℃で3時間加熱してメチロールメラミンの反応生成物からなる皮膜を油相の周囲に形成させ、マイクロカプセル型硬化促進剤を作製した。

【0070】このようにして得られたマイクロカプセル型硬化促進剤は遠心分離にて分別、水洗の操作を繰り返したのち、乾燥することによって自由流動性を有する粉末状粒子として単離した。この粒子の平均粒径は8μmであった。

【0071】上記のようにして得たマイクロカプセル型硬化促進剤を用いて、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。

【0072】実施例9

キシリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物6部と、ジイソプロピルナフタレン10部からなる混合液に、硬化促進剤としての平均粒径3μmの3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素を均一に溶解させて、油相を調製した。

【0073】蒸留水95部とポリビニルアルコール5部からなる水相を別途調製し、この中に上記調製した油相を添加して、ホモキサーにて乳化しエマルジョン状態にし、これを還流管、攪拌機、滴下漏斗を備えた重合反応器に仕込んだ。

【0074】一方、トリエチレンテトラミン4.7部を含む水溶液14.7部を調製し、これを上記重合反応器に備えた滴下漏斗に入れ、反応器中のエマルジョンに滴下して70℃で3時間界面重合を行い、マイクロカプセル型硬化促進剤を作製した。

【0075】このようにして得られたマイクロカプセル型硬化促進剤は遠心分離にて分別、水洗の操作を繰り返したのち、乾燥することによって自由流動性を有する粉末状粒子として単離した。この粒子の平均粒径は8μmであった。

【0076】上記のようにして得たマイクロカプセル型硬化促進剤5部を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量約190、重量平均分子量380、25℃での粘度125ポイズ）100部と、ジシアンジアミド8部と共に混合釜にて常温で1時間混練し、さらに3本ロールミルを通してエポキシ樹脂組成物を得た。

【0077】比較例7

実施例9にて得たマイクロカプセル型硬化促進剤の代わりに、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素を用い、エポキシ樹脂組成物中への配合部数を1部とした以外は、実施例9と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得た。

【0078】上記各実施例および比較例にて得たエポキシ樹脂組成物の各特性を、下記に示す試験方法に従って測定し、その結果を表1に示した。

【0079】＜硬化性＞150℃もしくは200℃における硬化時間を熱板式ゲルタイム測定法によって測定した。なお、実施例1、2、9、比較例1～4、7については、測定温度を150℃とし、それ以外は200℃で測定した。

【0080】＜貯蔵安定性＞各実施例および比較例にて得たエポキシ樹脂組成物を、40℃の条件下で貯蔵し、粘度の経日変化もしくはゲルタイムの経日変化を観察し、初期粘度の3倍以上もしくは初期ゲルタイムの50%になるまでに要した日数を測定した。なお、実施例1、2、9、比較例1～4、7については粘度の経日変化を、それ以外はゲルタイムの経日変化を調べた。

【0081】＜反応開始温度（マイクロカプセルの破壊温度）＞各実施例および比較例にて得たエポキシ樹脂組成物について、示差熱分析（DSC）計を用いて発熱ピークの立ち上がり始める温度（硬化反応開始温度）を測定した。図3には実施例3にて得たエポキシ樹脂組成物についてのDSCサーモグラムを、図4には比較例5にて得たエポキシ樹脂組成物についてのDSCサーモグラムを示した。

【0082】図3および図4の比較から明らかなように、本発明にて用いるエポキシ樹脂組成物は比較例品と比べてマイクロカプセルの隔離性が優れるので、カプセルの破壊と同時に急激な硬化反応が生じている。

【0083】＜マイクロカプセル型硬化剤の破壊挙動の観察＞エポキシ樹脂組成物を10℃/分の昇温速度条件

下におき、マイクロカプセルの形態変化を光学顕微鏡によって観察し、その結果を図5および図6に示した。図5は実施例1にて得たエポキシ樹脂組成物についての各温度での顕微鏡写真を、図6には比較例6にて得たエポキシ樹脂組成物についての各温度での顕微鏡写真を示す。

【0084】図5および図6の比較から明らかなように、本発明にて用いるエポキシ樹脂組成物は120～160℃付近でカプセルの変形やエポキシ樹脂への壁膜の溶解が起こっているが、比較例品では200℃付近でもカプセル形状に変化が全く起こらず、隔離性と硬化反応性のバランスが悪いことが判る。

【0085】＜エポキシ樹脂硬化物の物性＞各実施例および比較例にて得たエポキシ樹脂組成物について、接着剤としての機能を以下の方法にて測定した。

【0086】JIS-K6854に従い、被着体として鋼板（SPCC：200×25×0.8^t mm）を用い、接着剤として厚み150 μ m、引張速度200mm/秒にてT剥離接着力を測定した。なお、硬化条件は150℃×1時間とした。

【0087】本発明品では硬化後に壁膜成分がエポキシ樹脂と反応するために、接着力に優れ、エポキシ樹脂硬化物の脆さを改善することができるようになる。

【0088】

【表1】

	硬化性		貯蔵安定性 (日)	反応開始温度 (°C)	接着力 kg/25mm
	150°C	200°C			
実施例 1	3 5 0	—	1 5 0 <	1 3 7	4 . 6
比較例 1	3 6 6	—	1	1 2 1	1 . 0
比較例 2	4 8 0	—	3	1 2 2	1 . 2
比較例 3	硬化せず	—	2 2	2 0 0 <	—
実施例 2	8 5	—	2 5	1 2 5	2 . 5
比較例 4	8 0	—	1	8 0	0 . 8
実施例 3	—	2 1	3 0 <	1 7 1	—
実施例 4	—	1 5	3 0 <	1 1 8	—
実施例 5	—	1 6	3 0 <	1 2 2	—
実施例 6	—	9 5	3 0 <	1 9 5	—
実施例 7	—	1 8	3 0 <	1 5 0	—
実施例 8	—	1 8	3 0 <	1 6 2	—
比較例 5	—	1 0	2	1 0 0	—
比較例 6	—	硬化せず	3 0 <	2 3 0	—
実施例 9	9 2	—	3 0 <	1 3 8	—
比較例 7	9 0	—	5	1 3 5	—

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にて得られたマイクロカプセル型硬化剤の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真（1000倍）である。

【図2】実施例3にて得られたマイクロカプセル型硬化促進剤の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真（2500倍）である。

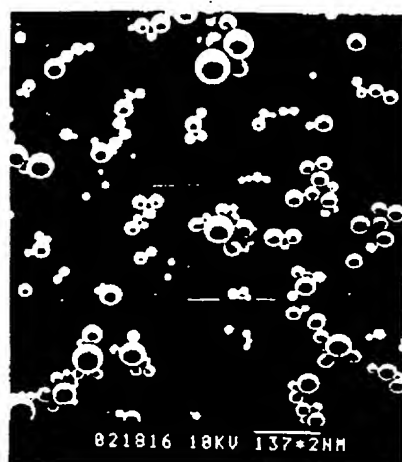
【図3】実施例3にて得られたエポキシ樹脂組成物のDSCサーモグラムを示す。

【図4】比較例4にて得られたエポキシ樹脂組成物のDSCサーモグラムを示す。

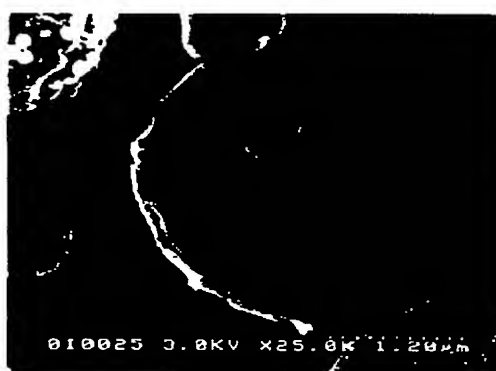
【図5】実施例1にて得られたエポキシ樹脂組成物を加熱することによって、マイクロカプセル型硬化剤の粒子（壁膜）の破壊挙動を示す光学顕微鏡写真である。

【図6】比較例6にて得られたエポキシ樹脂組成物を加熱することによって、マイクロカプセル型硬化促進剤の粒子（壁膜）の破壊挙動を示す光学顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



【図5】

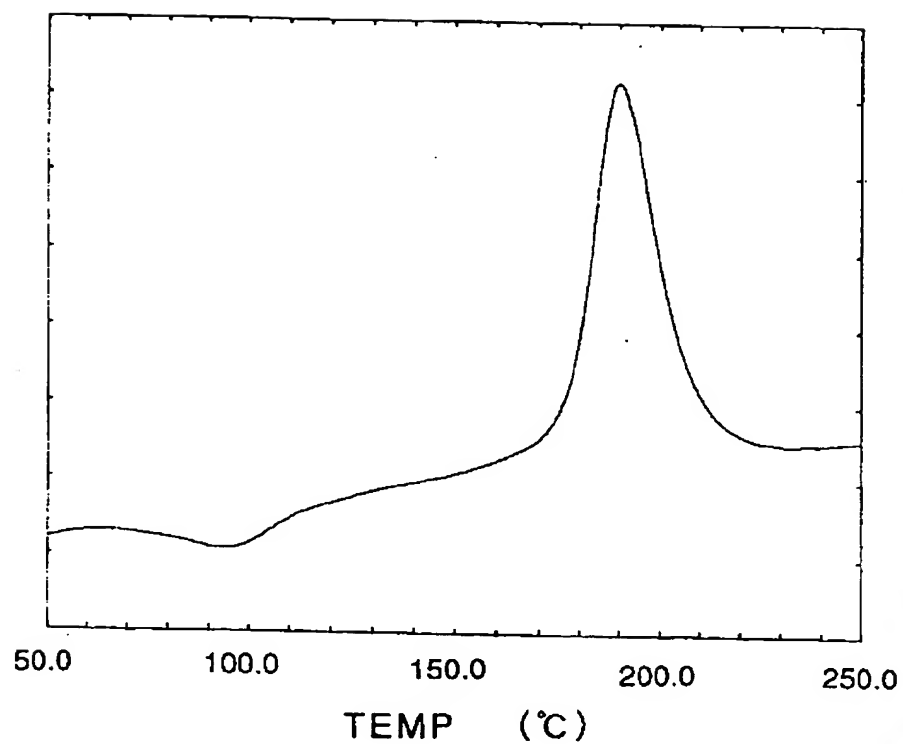


105℃



170℃

【図3】



【図6】



98℃



185℃

【図4】

